

## Diaryl-2h-naphthopyrans

Patent Number:  US5952515  
Publication date: 1999-09-14  
Inventor(s): MELZIG MANFRED (DE); ZINNER HERBERT (DE)  
Applicant(s): RODENSTOCK OPTIK G (DE)  
Requested Patent:  WO9601884  
Application US19970765734 19970730  
Priority Number(s): DE19944424351 19940711; WO1995DE00897  
IPC Classification: C07D311/92; C07D271/06; C07D263/02; C07D263/56  
EC Classification: C07D311/92, C09K9/02  
Equivalents:  EP0770116 (WO9601884), B1, ES2140691T

### Abstract

PCT No. PCT/DE95/00897 Sec. 371 Date Jul. 30, 1997 Sec. 102(e) Date Jul. 30, 1997 PCT Filed Jul. 11, 1995 PCT Pub. No. WO96/01884 PCT Pub. Date Jan. 25, 1996The description concerns a photochromic substance, with a diaryl-2H-naphthopyrane having a link in the form Y-Ar, Z-Ar, Y-Ar-Y, Y-Ar-Y', Y-Ar-Z, Z-Ar-Z or Z-Ar-Z', in which Y, Y', Z and Z' are pyranes. The photochromic substance is also distinguished in that it has an aryl substituent which reduces the migration of the molecules in plastics.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09K 9/02, C07D 311/92, G03C 1/685</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/01884</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Januar 1996 (25.01.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00897  (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juli 1995 (11.07.95)		(81) Bestimmungsstaaten: DE, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 44 24 351.0 11. Juli 1994 (11.07.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): OPTISCHE WERKE G. RODENSTOCK [DE/DE]; Isartalstrasse 43, D-80469 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): MELZIG, Manfred [DE/DE]; Sonnenstrasse 20, D-82234 Weßling (DE). ZINNER, Herbert [DE/DE]; Walleitnerweg 3, D-82024 Taufkirchen (DE).			
(74) Anwalt: MÜNICH, Wilhelm; Münich, Rösler, Steinmann, Wilhelm-Mayr-Strasse 11, D-80689 München (DE).			
(54) Title: DIARYL-2H-NAPHTHOPYRANES			
(54) Bezeichnung: DIARYL-2H-NAPHTHOPYRANE			
(57) Abstract			
<p>The description concerns a photochromic substance, with a diaryl-2H-naphthopyrane structure having a link in the form Y-Ar, Z-Ar, Y-Ar-Y, Y-Ar-Y', Y-Ar-Z, Z-Ar-Z or Z-Ar-Z', in which Y, Y', Z and Z' are pyranes. The photochromic substance is also distinguished in that it has an aryl substituent which reduces the migration of the molecules in plastics.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Beschrieben wird eine photochrome Substanz mit Diaryl-2H-naphthopyranstruktur, die eine Verknüpfung in der Form Y-Ar, Z-Ar, Y-Ar-Y, Y-Ar-Y', Y-Ar-Z, Z-Ar-Z oder Z-Ar-Z' aufweist, wobei Y, Y', Z und Z' Pyran sind. Des Weiteren zeichnet sich die photochrome Substanz dadurch aus, daß sie einen Arylsubstituenten aufweist, der die Migration der Moleküle in Kunststoffen verringert.</p>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Diaryl-2H-naphthopyrane

---

### B e s c h r e i b u n g

#### **Technisches Gebiet**

Die Erfindung bezieht sich auf photochrome Diaryl-2H-naphthopyrane.

#### **Stand der Technik**

Pyrane sind eine seit über 25 Jahren bekannte Klasse photochromer Verbindungen. Eine der ersten Beschreibungen von Pyranen ist in der US-PS 3 567 605 zu finden, in der verschiedene Benzo- und Naphthopyrane, darunter auch Diphenyl-naphthopyrane beschrieben sind. Diese Verbindungen blieben jedoch über Jahrzehnte uninteressant, da sie nur bei sehr tiefen Temperaturen (-40°C) einfärben.

Erst seit kurzer Zeit sind Pyrane bekannt, die auch bei Normaltemperaturen photochrom einfärben und damit für eine Verwendung in Brillengläsern geeignet erscheinen. Hierzu wird exemplarisch auf die US-PS 5 066 818, die WO 93/10112 oder die WO 92/09593 verwiesen.

Diese bekannten Pyrane weisen jedoch noch Unzulänglichkeiten hinsichtlich der Lebensdauer und/oder der Migrationseigenschaften, sowie ihrer photochromen Eigenschaften auf.

Insbesondere die stoffspezifisch unterschiedliche Migration der einzelnen Pyran-Verbindungen führt zu

unzureichenden Färbe-Ergebnissen bei der Oberflächenfärbung, wenn diese Pyran-Verbindungen in Mischungen, die zur Erzielung eines gewünschten Mischfarbtons nötig sind, eingesetzt werden, da jede einzelne Verbindung unterschiedlich tief, in Abhängigkeit von der spezifischen Migrationsgeschwindigkeit, in das einzufärbende Material eindringt.

Dadurch ergeben sich, vergleichbar mit den Vorgängen bei der Chromatographie, Schichten, in denen die unterschiedlichen Pyran-Verbindungen in überdurchschnittlichen Konzentrationen aufzufinden sind.

Außerdem resultiert aus der relativ großen Migrationsgeschwindigkeit der aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen eine kurze Haltbarkeit der eingefärbten Kunststoffgegenstände. Die bekannten Farbstoffe migrieren vergleichsweise schnell aus dem eingefärbten Gegenstand an dessen Oberfläche und führen dort zu Ablöseerscheinungen.

#### **Darstellung der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Substanzen anzugeben und deren Synthese zu beschreiben, die bei Raumtemperatur gut photochrom einfärben, für ein Brillenglas ausreichend schnell aufhellen, eine brauchbare Lebensdauer und aufgrund ihrer räumlichen Struktur eine geringere Migrationsneigung als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen aufweisen.

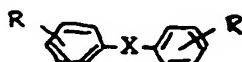
Eine erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist in den Patentansprüchen 1 und 2 angegeben.

Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Gegenstand der Erfindung sind damit photochrome Verbindungen mit Diaryl-2H-naphthopyran-Struktur, die an ihren Arylsubstituenten eine vorteilhafte Substitution aufweisen.

Diese Substitution der Arylsubstituenten besteht einerseits aus der Verknüpfung des Naphthopyran-Gerüstes mit der im Patentanspruch 2 unter a) angegebenen ersten Ausgangsverbindung durch das erfindungsgemäße Herstellverfahren, wobei 'monomere' Diaryl-2H-naphthopyrane erhalten werden, die ein photochrom reagierendes Zentrum aufweisen.

Andererseits weist die durch das beschriebene Verfahren erhaltene photochrome Substanz eine besonders vorteilhafte Substitution der Arylsubstituenten auf, wenn der Arylsubstituent der Diaryl-2H-naphthopyran-Verbindung über die im Patentanspruch 2 unter a) angegebene Ausgangsverbindung mit wenigstens einer weiteren Diaryl-2H-naphthopyran-Verbindung verknüpft ist.

Abhängig von der Wahl der Ausgangsverbindung  weist die photochrome Substanz eine Verknüpfung von wenigstens zwei photochromen Teilsystemen auf, die entweder durch eine elektronenleitende, oder durch eine die Elektronendelokalisation unterbrechende Brücke gekennzeichnet ist.

Erfindungsgemäß ist nämlich erkannt worden, daß eine Lösung der gestellten Aufgabe in sehr einfacher Weise dadurch gelingt, daß die Arylsubstituenten der aus dem Stand der Technik bekannten Diaryl-2H-naphthopyran-Verbindungen in geeigneter Weise substituiert werden.

Dabei bleiben alle photochromen Eigenschaften, wie Farbe, Eindunkelungs- und Aufhellgeschwindigkeit, Temperaturabhängigkeit und Lebensdauer der photochromen Reaktion erhalten; gleichzeitig zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine deutlich geringere Migrationsneigung als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen.

Darüber hinaus lassen sich auf diesem Weg verschiedene Diaryl-2H-Naphthopyrane miteinander verknüpfen. Dies hat den Vorteil, daß mehrere Farbstoffe unterschiedlicher Absorption im unangeregten wie im angeregten Zustand identische Migrationsfähigkeit aufweisen, da sie sich in einem Gesamt molekül befinden. Dadurch können verschiedene Probleme, die mit unterschiedlichen Farbstoffen gerade bei der Oberflächenfärbung auftreten, elegant vermieden werden.

#### Beschreibung von Ausführungsbeispielen

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Zunächst soll die Synthese der photochromen Substanzen beschrieben werden:

#### 1. Herstellung der Ausgangsprodukte zur Synthese eines Ketons gemäß Anspruch 2 a):

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Substanzen wird von einer Diarylverbindung ausgegangen. Diese kann ein Diarylalkan und/oder ein Diarylether aus den im Anspruch 2 a) angegebenen homologen Reihen sein.

a) Synthese der Diarylalkane:

Die kurzkettigen Homologen dieser Ausgangsverbindung, Biphenyl, Diphenylmethan und Dibenzyl ( $n = 0, 1, 2$ ), sind über den Chemikalienhandel, beispielsweise über Aldrich (Nr. 14410, 43100) zu erwerben.

Die Ausgangsverbindung 1,3-Diphenylpropan ( $n = 3$ ) ist über die Clemmensen-Reduktion des käuflichen Dibenzylketons am einfachsten zu herzustellen.

Hierzu werden 30 g Zinkstaub, 2,5 g  $HgCl_2$ , 1,5 ml konz. HCl und 38 ml Wasser fünf Minuten geschüttelt. Die überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert, dann werden dem gebildeten Amalgam 20 ml Wasser, 45 ml konz. HCl, 25 ml Toluol und 14,7 g Dibenzylketon zugegeben. Diese Mischung wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei in Abständen von 5 Stunden je 12,5 ml konzentrierte HCl zugegeben werden. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase wird mit 50 ml Wasser verdünnt und 3 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die Etherphasen werden vereinigt und mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt, anschließend über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers verbleibt die Ausgangsverbindung 1,3-Diphenylpropan als farbloses Öl.

Zur Herstellung des nächsthöheren Homologen mit  $n = 4$ , dem 1,4-Diphenylbutan ist die Hydrierung von über den Handel erhältlichem 1,4-Diphenyl-1,3-Butadien geeignet. Dazu werden 21,5 g 1,4-Diphenyl-1,3-Butadien in 400 ml Eisessig suspendiert und unter Einleitung von  $H_2$ -Gas mit 8 g Paladiumkohle, entsprechend einer Menge von etwa 0,5 g Paladium, versetzt. Die Hydrierung ist abgeschlossen, wenn sich das Butadien vollständig aufgelöst hat und die

schwach violette Fluoreszenz erlischt. Nach der Filtration wird das Filtrat bis zur Trübung mit Wasser versetzt und 10 Minuten auf 85° C erhitzt. Anschließend wird abgekühlt und mit Toluol ausgeschüttelt. Die Toluolphase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösemittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Die gewünschte Ausgangsverbindung, 1,4-Diphenylbutan, geht bei der Destillation als farbloses Öl über, das noch in der Vorlage zu einer weißen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°C.

Zur Herstellung des 1,5-Diphenylpentans (n = 5) wird die Verbindung 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on, die über Aldrich unter der Nummer 43143 zu beziehen ist, hydriert. Dazu werden 50 g des Ketons in 500 ml Aceton bei einer Reaktionstemperatur von 15° C mit 16 g Paladiumkohle versetzt. Während der unter Einleitung von H<sub>2</sub>-Gas von selbst ablaufenden Hydrierung färbt sich die überstehende Flüssigkeit hellgrün. Nach abgeschlossener Hydrierung wird filtriert. Dem Filtrat wird das Lösemittel abgezogen und der Rückstand anschließend destilliert. Bei 185°C und einem Druck von 2666 Pa geht die gewünschte Verbindung, 1,5-Diphenylpentan als farbloses Öl über. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ.

Zur Herstellung der Ausgangsverbindung mit n = 6, dem 1,6-Diphenylhexan ist beispielsweise die Hydrierung von 1,6-Diphenylhexatrien geeignet. Dazu werden 24 g Diphenylhexatrien, das über Aldrich unter der Nummer 43050 zu beziehen ist, in 400 ml Eisessig suspendiert und mit 8 g Paladiumkohle, die in etwa einer Menge von 0,5 g Paladium entsprechen, versetzt. Die H<sub>2</sub>-Einleitung wird bis zur vollständigen Auflösung des Triens und dem Erlöschen der blauen Fluoreszenz fortgesetzt. Nach anschließender Filtration wird das Filtrat bis zur Trübung mit Wasser

versetzt und 10 Minuten auf 85° C erhitzt. Dabei scheidet sich an der Oberfläche ein farbloses Öl ab, das nach Abtrennung destilliert wird. Die zur Synthese der erfundungsgemäßen Substanzen gewünschte Ausgangsverbindung, 1,6-Diphenylhexan, geht bei der Destillation bei 208° C und einem Druck von 2666 Pa über. Das farblose Öl erstarrt nur sehr schwierig. Die aus Ethanol erhältlichen weißen Kristalle weisen einen Schmelzpunkt von 136 bis 137° C auf.

b) Synthese der Diarylether:

Die zur Synthese der erfundungsgemäßen photochromen Substanz mit Diaryl-2H-Naphthopyranstruktur eingesetzten symmetrischen Diarylether, wie Diphenylether ( $m=n=0$ ) und Dibenzylether ( $m=n=1$ ) sind über Aldrich unter den Nummern 42730 und 33630 zu beziehen. Die Darstellung des Diphenylethers ( $m=n=2$ ) erfolgt nach den Angaben bei Jain et al., J. Ind. Chem. Soc. 28 (1951), 49; der Bis-(3-phenylpropyl)-ether ( $m=n=3$ ) kann nach einer Vorschrift in A. Morton et al., J.A.C.S. 63 (1941) 326 hergestellt werden.

Die ebenso als Ausgangsverbindung geeigneten unsymmetrischen Ether sind durch nachfolgend beschriebene Synthesen leicht darzustellen.

Zur Herstellung des Benzylphenethylethers ( $m=1$ ,  $n=2$ ) werden 23 g feinster Na-Draht in 350 ml Toluol suspendiert. Anschließend wird unter gutem Rühren tropfenweise 122 g Phenethylalkohol zugegeben. Während dieser Zugabe wird die Mischung zum Sieden erhitzt, wobei nach etwa 1 Stunde die Gasentwicklung aufhört. Nach anschließender Zugabe von 126 g Benzylchlorid wird noch weitere 90 Minuten unter Rückfluß gekocht. Danach wird abgekühlt und mit Wasser zer-

setzt. Von den entstehenden zwei Phasen wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert. Bei der Destillation geht der als Ausgangsverbindung für die Synthese der photochromen Substanz zu verwendende Benzylphenethylether bei etwa 180° C und 1733 Pa als farbloses Öl über.

c) Synthese von am Arylrest substituierten Diarylverbindungen:

Zur Herstellung von 1-Phenyl-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl-)propan als Ausgangsprodukt für die Synthese der photochromen Substanz mit Diaryl-2H-Naphthopyranstruktur, werden 81 g 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 49 g Acetophenon, 150 ml Ethanol und 150 ml 10%-ige NaOH 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Aldehyd und das Phenon sind über Aldrich unter den Nummern 92140 und 00790 erhältlich. Nach dem Abkühlen auf unter 5°C werden die ausgefallenen gelben Kristalle (Smp. 131°C) aus Ethanol umkristallisiert. 60 g dieses Produkts werden in 400 ml Ethylacetat suspendiert, mit 30 g Paladiumkohle als Katalysator und 4 ml 70%-ige Perchlorsäure versetzt und im Autoklaven unter Rühren 30 Std. mit 2,5 bar H<sub>2</sub> hydriert. Das Gemisch wird filtriert und das Filtrat anschließend destilliert. Bei einem Druck von 66,6 Pa und 180 bis 196°C geht das Syntheseprodukt 1-Phenyl-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl-)propan als farbloses Öl über.

Aufgrund der Vielzahl der im Handel erhältlichen substituierten Benzaldehyde und Acetophenone, sowie der leichten Durchführbarkeit und hohen Ausbeute der beschriebenen Reaktion (meist 70%) ist dieser Weg auch für alle anderen hier nicht explizit beschriebenen Ausgangsverbindungen zur Synthese der erfindungsgemäßen Substanz denkbar.

Zur Synthese der im Arylteil substituierten Diarylether werden equimolare Mengen Benzylchlorid oder -bromid, die in geeigneter Weise substituiert sein können, und Phenol mit einer equimolaren Menge Natriumethylat in 5%-igem Ethanol so lange auf dem Wasserbad gekocht, bis die Reaktionslösung neutral geworden ist. Hierbei kann das Produkt von selbst ausfallen; ist dies nicht der Fall, muß Alkohol abgezogen werden, um das Ausfallen zu erzwingen. Anschließend wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und umkristallisiert. Erhält man, bedingt durch die Substitution des Benzylchlorids, -bromids oder des Phenols ein öliges Produkt, so wird die neutrale Reaktionslösung stark mit Wasser verdünnt und ausgeethert. Der erhaltene Etherauszug wird mit verdünnter 2%-iger NaOH gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Für den Fall, daß das Produkt nach dieser Behandlung immer noch ölige Konsistenz aufweist, wird es im Hochvakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen (133 bis 67 Pa). Wird beispielsweise 2,4-Dibromphenol, das über Aldrich, Nr. 34270 erhältlich ist, mit Benzylbromid und einer equimolaren Menge Natriumethylat in 5%-igem Ethanol zur Reaktion gebracht, so erhält man 2,4-Dibromphenylbenzylether. Nach der Umkristallisation aus Ethanol/Wasser werden farblose glänzende Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 68°C erhalten.

Der substituierte Diarylether, 2,3,5-Trimethylphenylbenzylether, kann hergestellt werden, indem 2,3,5-Trimethylphenol mit Benzylbromid unter obengenannten Bedingungen zur Reaktion gebracht wird. In diesem Fall werden nach der Umkristallisation flache farblose Prismen mit einem Schmelzpunkt von 45°C erhalten.

2. Synthese der Ketone gemäß Anspruch 2 a):

a) Synthese von 1,2-Di(4-benzophenonyl)-ethan und 4-Phenethylbenzophenon:

Zu 181,4 g (1,36 mol) wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in 400 ml 1,2-Dichlorethan gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 168,8 g (1,20 mol) Benzoylchlorid. Die Suspension färbt sich unter Auflösung des Aluminiumsalzes dunkler. Unter schwacher Kühlung gibt man bei < 20°C 100 g (0,56 mol) Dibenzyl zu. Die dunkelbraune Lösung wird noch 1 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Man gießt die Reaktionsmasse vorsichtig auf 400 g Eis und säuert mit HCl an. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 2%iger NaOH ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Dichlorethan abgezogen. Man erhält 160,1 g eines orangen Öls, das neben etwas Ausgangsprodukt zu 82 % aus 1,2-Di(4-benzophenon)-ethan und 14 % aus 4-Phenethyl-benzophenon besteht.

b) Synthese eines im Arylteil substituierten Ketons:

Zu 66 g wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in 100 ml Schwefelkohlenstoff gibt man unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß unter gutem Rühren 62 g Benzoylchlorid. Anschließend werden 30 g Dimethylaminobiphenyl in 300 ml Schwefelkohlenstoff zugefügt und das Reaktionsgemisch 15 Std. unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmasse wird anschließend vorsichtig auf Eis gegossen und mit HCl angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit NaOH versetzt. Das sich daraufhin abscheidende Produkt wird abfiltriert und aus Ethylmethylketon umkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren werden goldgelbe Plättchen mit einem Smp. von 180° C erhalten.

c) Synthese eines Ketons aus einem Diarylether:

Ein unter 1. b) erhaltener Diarylether wird bei etwa 10 bis 15° C in 1,2-Dichlorethan 110 g vorgelegt. Anschließend werden 180 g wasserfreies AlCl<sub>3</sub> und 170 g Benzoylchlorid in 400 ml 1,2-Dichlorethan tropfenweise hinzugefügt.

Die für Friedel-Crafts-Acylierungen ungewöhnlich geringen Überschüsse an AlCl<sub>3</sub> sind im Falle der oben beschriebenen Umsetzungen der Diarylether mit den Arylcabsonsäurehalogeniden strikt einzuhalten, da sonst leicht Etherspaltung eintritt.

Bei der Einführung von Methoxy- oder Ethoxygruppen über den Arylrest des Säurehalogenids findet die Etherspaltung in viel geringerem Maße statt, so daß diese Ketone problemlos hergestellt werden können.

3. Synthese des tert. Alkohols bzw. des Carbinols:

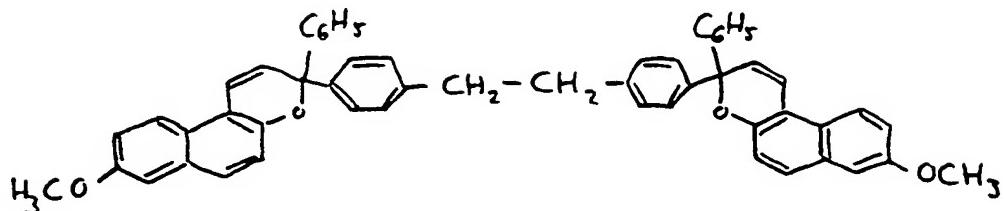
160 g der Mischung aus 2. a) werden in 350 ml getrocknetem Dimethylsulfoxid unter Röhren gelöst und 78 g Lithium-acetylid-ethylendiaminkomplex langsam zugegeben. Die dunkelbraune Lösung wird 62 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich nach tiefrot verfärbt. Sie wird vorsichtig auf 800 g Eis gegeben und sofort mit 2n HCl angesäuert. Die Reaktionsmasse wird im Flüssig-flüssig-extraktor mit Ether extrahiert bis die überstehende Etherphase völlig farblos ist. Nach dem Trocknen des Ethers mit Natriumsulfat wird filtriert, dem Filtrat der Ether entzogen. Zurück bleiben 171,4 g eines oran-

gen Öls, das sich nach längerem Stehenlassen zu einer gelben Kristallmasse verfestigt. Diese besteht zu 74 % aus 4,4'-Di(1-Hydroxy-1-phenyl-prop-3-in-1-yl)dibenzyl und zu 13 % aus 3-Phenyl-3-(4-Phenethyl)phenyl-prop-1-in-3-ol.

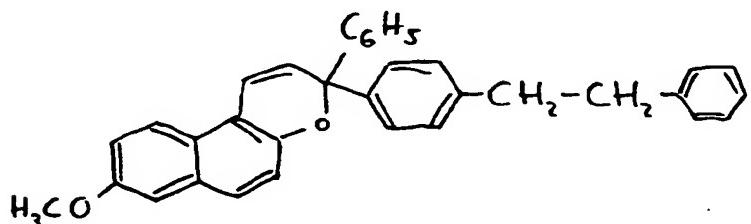
#### 4. Synthese der photochromen Verbindungen:

109 g der Mischung aus 3. werden in 500 ml Toluol gelöst und 73,2g 6-Methoxy-2-naphthol zugegeben. Die dunkelgelbe Lösung wird unter Rühren auf 60°C erhitzt, nach Zugabe von einer Spatelspitze 4-Toluolsulfonsäure wird sie schnell dunkler. Die Papierprobe unter UV-Licht ergibt sofort orange Photochromie. Die Lösung wird noch 1 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abziehen des Toluols wird das zurückbleibende grüne Öl in Ethanol aufgenommen, kurz aufgekocht und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abtrennen von unlöslichem wird das Ethanol abgezogen und der Rückstand über Aluminiumoxid mit Methylenchlorid chromatographiert. Von den 4 entstandenen orangen photochromen Verbindungen ( DC-Kontrolle ) werden nur die 2 in der ersten Fraktion befindlichen aufgefangen. Nach dem Abziehen des Lösemittels verbleiben 66 g eines orangen Öls. Dieses kristallisiert nach einigen Tagen zu einer gelben kristallinen Masse aus. Diese kann nach dem Waschen mit Methanol zur Einfärbung von Kunststoffgläsern verwendet werden. Durch fraktionierte Kristallisation ( Lösen der Kristalle in Diethylether und teilweise Ausfällung mit Ethanol; Vorgang mehrfach wiederholen ) lassen sich die beiden photochromen Verbindungen getrennt gewinnen.

Die Hauptmenge besteht nach NMR-Analyse aus:



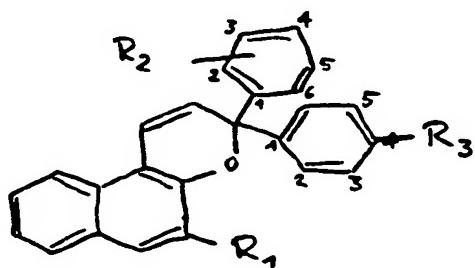
Die zweite Verbindung wird als 'monomere' photochrome Substanz mit der folgenden Struktur:



identifiziert.

Vergleich der erfindungsgemäßen photochromen Substanzen mit dem Substanzen nach dem Stand der Technik:

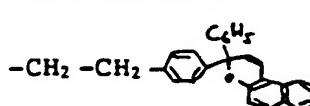
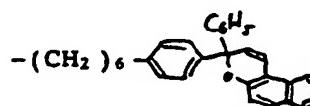
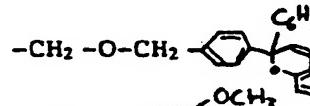
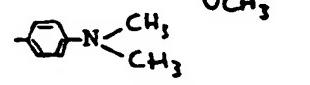
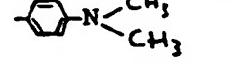
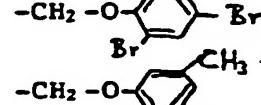
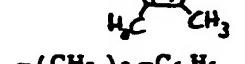
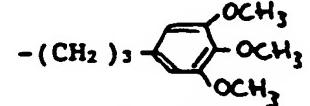
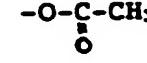
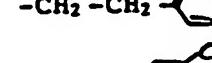
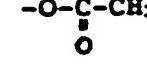
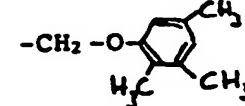
Nach den unter 1. bis 4. angegebenen Synthesevorschriften werden erfindungsgemäße Substanzen entsprechend folgender Strukturformel mit den bezeichneten Resten hergestellt:



-14-

Tabelle 1:

Beispiel  
Nr.R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>

1	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 
3	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
4	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> - 
5	H	H	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6	H	H	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> - 
7	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - 
8	H	H	
9	H	H	-CH <sub>2</sub> -O- 
10	H	H	-CH <sub>2</sub> -O- 
11	H	4-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
12	H	4-OCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
13	H	2-CH <sub>3</sub> , 4-OCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - 
14		H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - 
15		4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -O- 

- 15 -

**Tabelle 2 (Vergleichssubstanzen):**

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	
Vergleich 1	-O-C-CH <sub>3</sub> ,    O	4-CH <sub>3</sub> ,	-CH <sub>3</sub> ,	Example 9 aus US 5 340 857
Vergleich 2	H	2-CH <sub>3</sub> , 4-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub> ,	Example 3 aus US 5 066 818
Vergleich 3	H	2-OCH <sub>3</sub> , 4-OCH <sub>3</sub>	H	Example 5 aus US 5 066 818

Mit den erhaltenen Substanzen und mit den drei Vergleichssubstanzen aus dem Stand der Technik werden je zehn oberflächenfärzte und superentspiegelte Gläser aus CR 307 (eingetragenen Warenzeichen von PPG Industries) hergestellt.

Diese werden, um das Migrationsverhalten der photochromen Substanzen und der Vergleichssubstanzen zu beurteilen, nach einer bestimmten Anzahl von Kochzyklen von jeweils 2 min in 4 % iger NaCl-Lösung untersucht. Dabei wird festgestellt, bei welcher Anzahl der ursprünglichen zehn Gläser nach dem bezeichneten Kochzyklus Ablöseerscheinungen auftreten.

Diese Ablöseerscheinungen, die durch das Migrieren der mittels Oberflächenfärbung eingebrachten photochromen Substanzen an die Oberfläche des eingefärbten Gegenstandes und deren nachfolgendes Abblättern gekennzeichnet sind, treten bei photochromen Substanzen mit stärkeren Migrationseigenschaften schneller auf, da die Migrationsgeschwindigkeit größer ist.

-16-

Tabelle 3:

	Anzahl der Kochzyklen										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10
Beispiel Nr.											
1	-	-	2	3	3	2					
2	-	-	-	-	1	3	2	2	1	-	1
3	-	-	-	3	3	2	2				
4	-	-	-	-	1	2	1	3	-	1	2
5	-	-	2	2	4	1	1				
6	-	-	-	-	2	2	1	2	1	-	2
7	-	-	-	1	3	3	1	1	1	-	2
8	-	-	2	4	2	2					
9	-	-	1	2	3	3	1				
10	-	-	1	3	4	2					
11	-	-	-	-	1	1	2	2	2	-	2
12	-	-	-	-	1	-	2	3	3	-	1
13	-	-	-	-	2	3	3	-	1	-	
14	-	-	2	4	2	1	1				
15	-	-	-	2	3	3	1	1			
Vergleich Nr.											
1	-	3	4	2	1						
2	-	1	3	3	2	1					
3	1	-	4	2	3						

Aus diesen Beispielen ist zu erkennen, daß die mit den erfindungsgemäßen Substanzen eingefärbten Gegenstände erst nach einer größeren Anzahl Kochzyklen Ablöseerscheinungen aufweisen. Keines der mit den Beispielsubstanzen 1 bis 15 eingefärbten Gläser zeigt nach den ersten beiden zweiminütigen Kochzyklen in 4 % iger NaCl-Lösung diese durch größere Migrationsgeschwindigkeit verursachten Ablösungen. Von den mit den Vergleichssubstanzen 1 bis 3 eingefärbten Gläsern zeigt eines schon nach dem ersten Kochzyklus Ablösung, vier der Gläser (drei mit Vergleich Nr. 1 und eines mit Vergleich Nr. 2) bereits nach dem zweiten.

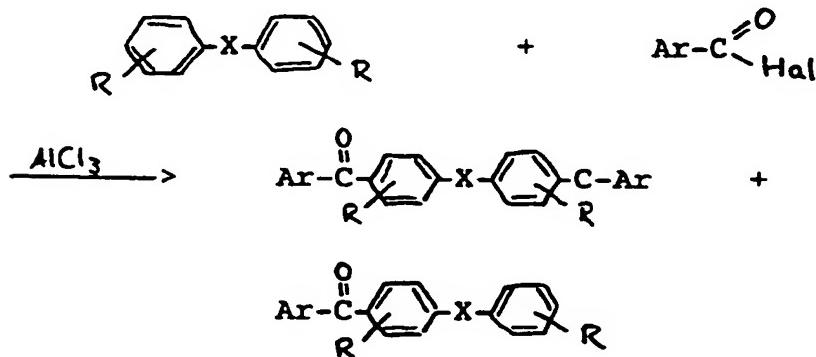
Patentansprüche

1. Photochrome Substanz mit Diaryl-2H-naphthopyranstruktur, die in der Form Y-Ar, Z-Ar, Y-Ar-Y, Y-Ar-Y', Y-Ar-Z, Z-Ar-Z oder Z-Ar-Z' miteinander verknüpft sind, wobei Y, Y', Z und Z' Pyrane sind.

2. Photochrome Substanz mit Diaryl-2H-naphthopyranstruktur,

dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Arylsubstituenten aufweist, der die Migration der Moleküle in Kunststoffen verringert, erhalten durch:

a) Synthese eines Ketons aus einem Diarylalkan und/oder einem Diarylether und einem Arylcabsonsäurehalogenid durch Friedel-Crafts-Acylierung nach folgendem Reaktionsschema:



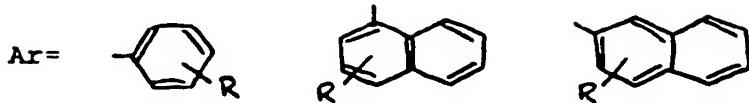
mit:  $\text{X} = -(\text{CH}_2)_n-$   $n = 0, 1, 2, \dots, 6$

$-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$   $n = 0, 1, 2, 3$   
 $m = 0, 1, 2, 3$

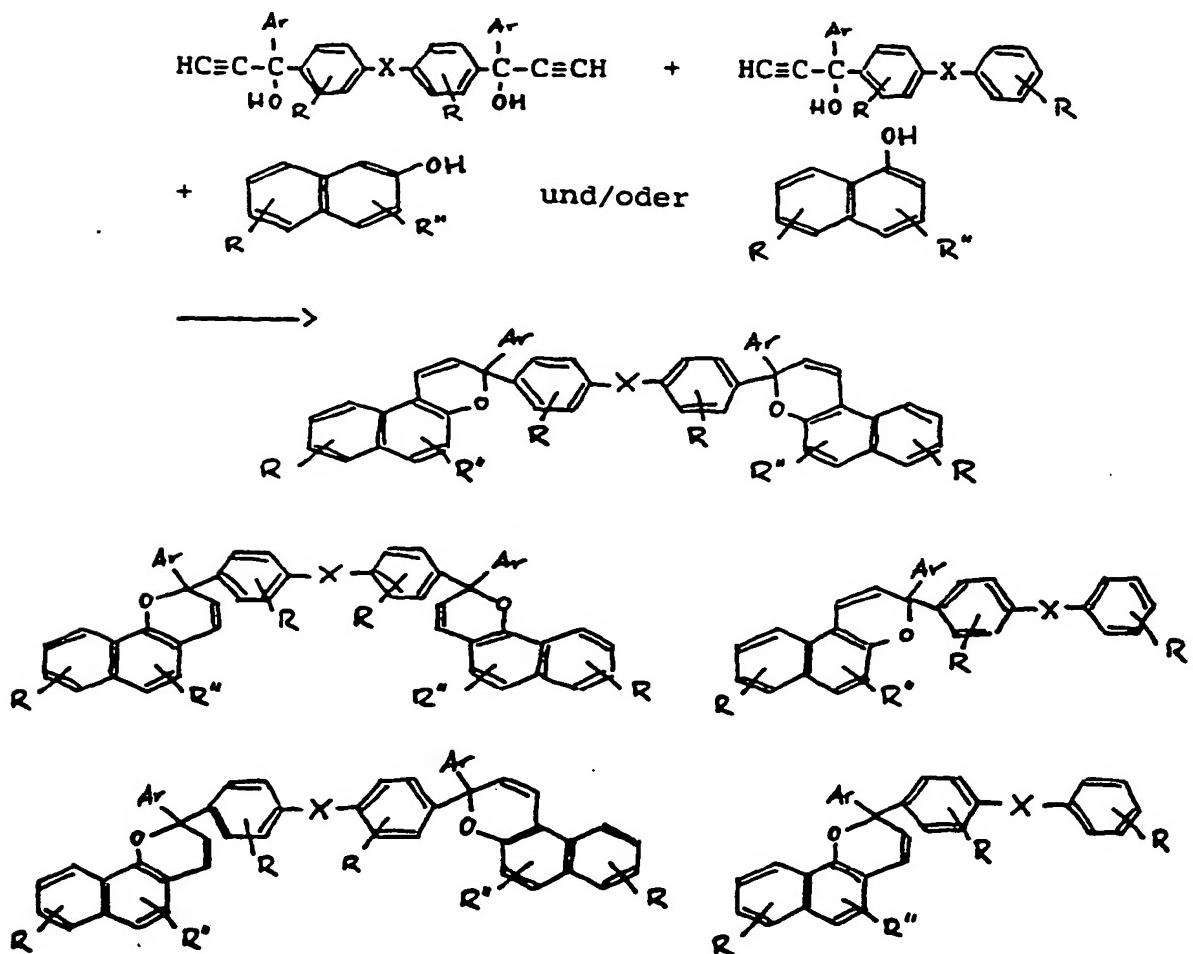
$\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Phenyl}, \text{Benzyl}, \text{OR}', \text{R}'_2, \text{NR}'_2$

-18-

$R' = \text{Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen oder}$   
 $\text{Cycloalkyl mit 5 oder 6 C-Atomen}$



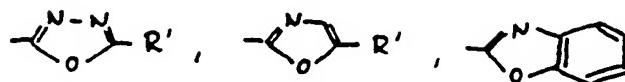
- b) Synthese eines tert. Alkohols mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung aus durch a) erhaltenem Keton und Metallacetylid durch nukleophile Addition.
- c) Synthese der photochromen Substanz durch Kondensation des tert. Alkohols mit einem substituierten Diarylalkohol nach folgendem Reaktionsschema:



ERSATZBLATT

mit: X, Ar, R, R' wie unter a)

R'' = H, F, Cl, Br, R', OR', O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, O-C-R'



3. Photochrome Substanz gemäß Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei photochrome  
Teilsysteme über ihre Arylsubstituenten durch eine die  
Elektronendelokalisation unterbrechende Brücke mitein-  
ander verknüpft sind.

4. Photochrome Substanz nach Anspruch 2 oder 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Einfärbung von  
Brillengläsern aus einem Kunststoffmaterial geeignet  
ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 95/00897

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C09K9/02 C07D311/92 G03C1/685

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C09K C07D G03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO,A,95 16215 (PPG INDUSTRIES) 15 June 1995 see the whole document ----	1-4
A	US,A,5 238 981 (D.B.KNOWLES) 24 August 1993 see the whole document -----	1-4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 1995

Date of mailing of the international search report

20.10.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/DE 95/00897		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9516215	15-06-95	AU-B-	1265895	27-06-95
US-A-5238981	24-08-93	CA-A-	2130272	02-09-93
		EP-A-	0628064	14-12-94
		JP-T-	7504191	11-05-95
		US-A-	5369158	29-11-94
		WO-A-	9317071	02-09-93

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00897

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K9/02 C07D311/92 G03C1/685

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C09K C07D G03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENF UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO, A, 95 16215 (PPG INDUSTRIES) 15.Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	US, A, 5 238 981 (D.B.KNOWLES) 24.August 1993 siehe das ganze Dokument -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10.Okttober 1995	20. 10. 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bewilligter Bediensteter Drouot, M-C

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9516215	15-06-95	AU-B-	1265895	27-06-95
US-A-5238981	24-08-93	CA-A- EP-A- JP-T- US-A- WO-A-	2130272 0628064 7504191 5369158 9317071	02-09-93 14-12-94 11-05-95 29-11-94 02-09-93